

# 冰温贮藏过程中蟹味菇几种营养成分变化的动力学特征

张辉<sup>1,2</sup>, 乔勇进<sup>1</sup>, 张娜娜<sup>1</sup>, 唐坚<sup>1</sup>, 马丽<sup>1</sup>, 戚文元<sup>3</sup>

(1. 上海市农业科学院作物育种栽培研究所, 上海 201403) (2. 上海理工大学医疗器械与食品学院, 上海 200093)

(3. 上海束能辐照技术有限公司, 上海 201401)

**摘要:** 为研究冰温贮藏减缓蟹味菇营养成分降解的机理, 以采后蟹味菇为试材, 基于反应动力学理论研究了 25 °C、15 °C、4 °C 及 -0.5 °C 4 个贮藏条件下蟹味菇抗坏血酸、可溶性糖和可溶性蛋白质等 3 种营养成分的降解表观动力学及热力学特征。结果表明, 蟹味菇抗坏血酸、可溶性糖和可溶性蛋白质的降解均符合一级动力学反应模型, 降解活化能分别为 81.51 kJ/mol、83.88 kJ/mol、100.52 kJ/mol; 冰温贮藏条件下 3 种营养成分的降解半衰期、分子有效碰撞百分比、降解活化焓、降解活化自由能均高于其他温度处理组; 降解过渡态平衡常数  $K^\ddagger$  均小于其他温度处理组。此外, 可溶性蛋白质的降解活化焓及位阻因素为 4 °C 贮藏时最大, 而抗坏血酸及可溶性糖的降解活化焓和位阻因素则为冰温贮藏时最大。故, 冰温贮藏改变了蟹味菇营养成分降解的动力学及热力学特性, 从而表现为其减缓了蟹味菇营养成分的降解。

**关键词:** 冰温贮藏; 蟹味菇; 热力学; 动力学; 过渡态理论

文章编号: 1673-9078(2014)4-124-129

## The Reaction Kinetics of the Change of Nutrition Ingredients in Crab Flavor Mushroom during Ice-temperature Storage

ZHANG Hui<sup>1,2</sup>, QIAO Yong-jin<sup>1</sup>, ZHANG Na-na<sup>1</sup>, TANG Jian<sup>1</sup>, MA Li<sup>1</sup>, QI Wen-yuan<sup>3</sup>

(1. Crop Breeding and Cultivation Research Institute, Shanghai Academy of Agriculture Science, Shanghai, 201403, China)

(2. Department of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology,

Shanghai 20093, China ) (3. Shanghai Shuneng Irradiation Technology Co.Ltd., Shanghai 201401, China )

**Abstract:** Crab flavor mushroom (*Hypsizygus marmoreus* Bigelow L.) was used as test materials, and stored at 25 °C, 15 °C, 4 °C and -0.5 °C. Nutrition ingredients (ascorbic acid, soluble sugar and soluble protein) were measured throughout the storage periods. The kinetic and thermodynamic characteristics of nutrition ingredients degradation were analyzed based on the reaction kinetics theory. The results showed that ascorbic acid, soluble sugar and soluble protein degradation of crab flavor mushroom followed first-order kinetic reaction model, with degradation activation energies of 81.51 kJ/mol, 83.88 kJ/mol, 100.52 kJ/mol, respectively. The degradation half-life, the molecular effective collision percentages, the degradation activation enthalpy and the degradation activation Gibbs free energy of ascorbic acid, soluble sugar and soluble protein were the highest in the ice temperature storage group. However, the degrade transition state equilibrium constant  $K^\ddagger$  was less than other temperature treatment groups. In addition, the degradation activation entropy and steric factors of ascorbic acid and soluble sugar were the largest in the ice temperature storage group, while soluble protein had the maximum values in 4 °C storage group. From above all, ice-temperature storage changed kinetics and thermodynamic parameters, thus slowing down the degradation of nutrition ingredients in crab flavor mushroom.

**Key words:** ice-temperature storage; *Hypsizygus marmoreus* Bigelow; thermodynamics; kinetics; transition state theory

蟹味菇 (*Hypsizygus marmoreus* (Peck) H.E.Bigelow) 属担子菌亚门 (*Basidiomycotina*)、层菌纲

收稿日期: 2013-10-14

基金项目: 国家星火计划资助项目 (S2012-C000009)

作者简介: 张辉 (1988-), 男, 硕士研究生, 农产品精深加工与贮藏

通讯作者: 乔勇进 (1967-), 男, 博士, 研究员, 农产品精深加工与贮藏

(*Hymenomycetes*)、伞菌目 (*Agaricales*)、白蘑科 (*Tricholomataceae*)、玉蕈属 (*Hypsizygus*), 富含蛋白质、氨基酸、维生素 C、矿物质及抗氧化物质等营养成分, 具有营养全面、抗氧化、低热量和口感极佳等特性, 深受消费者青睐<sup>[1-2]</sup>。但蟹味菇在采后贮藏中营养成分极易发生降解, 造成其食用价值严重下降。

降低食用菌采后贮藏温度,可降低其生化反应速率,延长其保鲜期<sup>[3]</sup>。冰温贮藏是在 0 °C 以下组织结冰点以上的温度区域内的一种非冻结贮藏方式,其可有效减缓大多食品贮藏中营养成分的降解。已有研究表明冰温贮藏的生物学机理是在不破坏细胞的前提下,通过将食品的贮藏温度控制在可维持其细胞活体状态的冰温带内,来达到抑制有害微生物的活动及降低呼吸代谢活性的效果,从而延长了食品的保鲜期。然而基于反应动力学理论探讨冰温贮藏减缓食用菌营养成分降解机理的研究未见报道。近年来,反应动力学理论已逐渐运用于食品营养成分降解的研究中。Bosch 等<sup>[4]</sup>研究了一种婴幼儿水果食品 *beikost* 的抗坏血酸降解动力学特征,结果表明其符合阿仑尼乌斯一级动力学反应模型,降解活化能为 20.11±0.33 kcal/mol。郑云等<sup>[5]</sup>研究了番茄红素在大豆油模型系统中的氧化降解情况,其结果表明番茄红素氧化降解活化能、活化焓、活化熵分别为 69.53 kJ/mol、65.56 kJ/mol、187.97 kJ/(mol·K),为研究番茄红素的氧化降解反应机理和降解产物提供了理论参考。

本试验以蟹味菇为试材,基于反应动力学,研究冰温贮藏中蟹味菇抗坏血酸、可溶性糖及可溶性蛋白质等 3 种营养成分的降解反应动力学及热力学特征,并从动力学及热力学的角度探讨冰温贮藏减缓蟹味菇营养成分降解的机理,以期为推进冰温技术的应用及食用菌贮藏保鲜技术的进步提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

蟹味菇采于上海丰科生物科技公司种植工厂。原料采收后立即运回试验室,置于 5 °C 冷库中预冷 12 h,挑选菇体完整、颜色洁白、未开伞、无病虫害和机械伤的蟹味菇进行试验。

### 1.2 仪器与设备

LHS-80HC 恒温恒湿培养箱,上海捷呈实验仪器有限公司; N-1α 手持折光仪,日本 ATAGO 公司; Ultrospec 3300 pro 紫外分光光度计,美国安妥西亚公司; D37520 Osterode 高速冷冻离心机,德国 Biofuge 公司; KK29E-18T1 型冰箱,德国 SIEMENS 公司; BP301S 型电子天平,德国赛多利斯公司。

### 1.3 试验处理

将经预冷、挑选后的蟹味菇随机分为 4 组,根据前期试验结果,将其分别置于温度为 25 °C、15 °C、4 °C

及-0.5 °C,相对湿度为 85~90%的条件下进行贮藏,每个温度处理设 4 组平行。贮藏期间,每隔 3 d 取样进行相关指标测定。

### 1.4 指标测定

抗坏血酸含量采用分光光度计法测定<sup>[6]</sup>;可溶性糖含量采用蒽酮试剂法测定<sup>[7]</sup>;可溶性蛋白质含量采用考马斯亮蓝 G-250 染色法测定<sup>[7]</sup>。

### 1.5 数据处理

采用 Origin 8.0, Excel 2010 对试验数据进行分析、处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 动力学方程拟合

蟹味菇贮藏过程中营养成分的降解可表示为  $A \rightarrow B+C+D+\dots$ , 反应物 A 的降解速度可用式(1)表示<sup>[8]</sup>

$$\frac{dA_t}{dt} = -kA_t^n \quad (1)$$

注:  $t$ -蟹味菇贮藏时间,  $d$ ;  $A_t$ -蟹味菇贮藏第  $t$  天营养成分的指标值;  $k$ -蟹味菇营养成分降解速率常数,  $d^{-1}$ ;  $n$ -动力学反应模型的级数。

试验对蟹味菇贮藏中抗坏血酸、可溶性糖和可溶性蛋白质的含量变化进行一级动力学拟合,即令式(1)中  $n$  为 1,并对其两端进行定积分(式 2)。

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{dA_t}{A_t} = \int_0^t -k dt \Rightarrow A_t = A_0 \exp(-kt) \Rightarrow \ln A_t = \ln A_0 - kt \quad (2)$$

注:  $t$ -蟹味菇贮藏时间,  $d$ ;  $A_t$ -蟹味菇贮藏第  $t$  天营养成分的指标值;  $A_0$ -蟹味菇初始营养成分的指标值;  $k$ -蟹味菇营养成分降解速率常数,  $d^{-1}$ 。

蟹味菇贮藏过程中虽已离开母体,但其仍具有活跃的生理代谢活性,因其无法从周围环境中汲取养分,故以自身营养物质作为能量消耗来源,从而导致其营养物质发生降解现象。图 1a~1c 分别为不同温度贮藏下蟹味菇抗坏血酸、可溶性糖及可溶性蛋白质降解的一级动力学模型拟合图。由图可知,各拟合点均靠近拟合线,直观地反应了较好的拟合效果。此外,由图还可看出,温度越低,拟合直线斜率越小,即营养成分的降解越缓慢。

当营养成分降解一半时,即  $A_t=0.5A_0$  时,所需降解时间  $t_{1/2}$  称为降解反应的半衰期<sup>[9]</sup>。对式(2)进行变形,可得蟹味菇营养成分降解半衰期的计算式(式

3)。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

根据式(3)和拟合结果,可得到蟹味菇贮藏中营养成分降解的一级动力学参数(表1)。

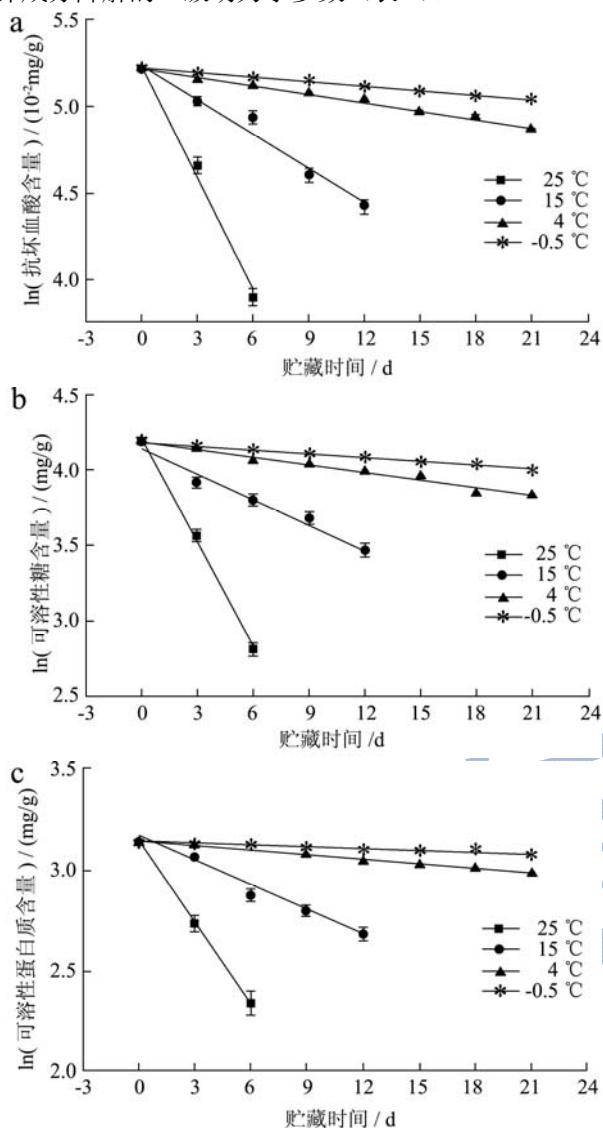


图1 不同温度贮藏下蟹味菇营养成分降解的一级动力学拟合图

Fig 1 First order kinetics fitting plot of nutritional ingredients degradation of *Hypsizygus marmoreus* Bigelow during different temperature storages

由表1可知,各拟合调整决定系数(Adj. R<sup>2</sup>)均大于0.90,说明拟合度较高,拟合结果可解释90%以上的试验数据变异性。故,蟹味菇贮藏过程中抗坏血酸、可溶性糖和可溶性蛋白质的降解反应均符合一级动力学反应模型。其中,不同贮藏温度中,以25 °C贮藏条件下拟合度最高(Adj. R<sup>2</sup>>0.98);不同营养成分中,抗坏血酸的拟合度最高(Adj. R<sup>2</sup>>0.96)。由表1还可看出,冰温贮藏条件下各营养成分的降解速率均

最小,半衰期均最长。此外,相同贮藏温度下,各营养成分降解的快慢顺序分别为抗坏血酸>可溶性糖>可溶性蛋白质,半衰期长短顺序则相反。

表1 不同温度贮藏下蟹味菇营养成分降解的一级动力学参数

Table 1 First order kinetics parameters of nutritional ingredient degradation of *Hypsizygus marmoreus* Bigelow in different temperature storages

项目	25 °C	15 °C	4 °C	-0.5 °C	
抗坏血酸	速率常数 k/d <sup>-1</sup>	0.23	0.076	0.019	0.011
	半衰期/d	2.96	9.09	35.70	63.65
	拟合决定系数 /Adj.R <sup>2</sup>	0.99	0.96	0.99	0.99
可溶性糖	速率常数 k/d <sup>-1</sup>	0.22	0.064	0.017	0.0091
	半衰期/d	3.14	10.81	41.01	76.00
	拟合决定系数 /Adj.R <sup>2</sup>	0.99	0.95	0.98	0.98
可溶性蛋白质	速率常数 k/d <sup>-1</sup>	0.15	0.038	0.0075	0.0033
	半衰期/d	4.62	18.05	92.39	210.68
	拟合决定系数 /Adj.R <sup>2</sup>	0.99	0.97	0.99	0.90

## 2.2 活化能及 Arrhenius 方程

Arrhenius 方程(式4)可用于描绘降解反应速率常数随贮藏温度的变化关系<sup>[10]</sup>。

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (4)$$

注: k-降解速率常数, d<sup>-1</sup>; A-指前因子; E<sub>a</sub>-降解反应活化能, J/mol; R-气体常数, 8.314 J/(mol·K); T-绝对温度, K。其中, exp(-E<sub>a</sub>/RT)被称作有效碰撞百分比(f),即反应物分子发生的有效碰撞占总碰撞的百分比。

将各营养成分降解反应的绝对温度倒数 T<sup>-1</sup>和速率常数的对数值 lnk 值分别进行线性拟合(图2),可得到 Arrhenius 方程参数(表2)。

活化能 E<sub>a</sub>是指化学反应中基元反应物分子由基态跃迁到过渡态所需克服的能垒,其决定反应发生的快速程度,具体表征为活化能越大,反应物分子的反应越慢;反之,则反应越快。对于复杂的生化反应,活化能没有明确的物理意义,但复杂生化反应的活化能是构成该复杂生化反应的各个基元反应活化能的代数和。图2为蟹味菇贮藏中营养成分降解的 Arrhenius 图。其中,拟合直线斜率可反映各营养成分之间降解活化能 E<sub>a</sub>的大小关系。由图2可知,活化能 E<sub>a</sub>一定时,温度降低,降解反应速度减缓,温度 T 一定时, E<sub>a</sub>减小,降解反应速度增快。E<sub>a</sub>的大小在一定程度上反映了温度对降解速率常数 k 的影响程度,即 E<sub>a</sub> 值越



高, k 受温度的影响越大, 这与 Hal 等<sup>[11]</sup>和 Marfil 等<sup>[12]</sup>的研究一致。在一定程度上其揭示了冰温贮藏减缓蟹味菇营养成分降解及相同贮藏温度下各营养成分降解快慢具有差异性的动力学机理。

由表 2 可知, 调整决定系数 (Adj.R<sup>2</sup>) 均大于 0.99, 表明 Arrhenius 方程具有很高的拟和精度。通常认为 E<sub>a</sub> 大小为 40~400 kJ/mol, E<sub>a</sub> 越小, 反应越易进行。当 E<sub>a</sub><42 kJ/mol, 反应速率非常大, E<sub>a</sub>>400 kJ/mol, 反应速率非常小<sup>[13]</sup>。蟹味菇在贮藏过程中抗坏血酸、可溶性糖及可溶性蛋白质的降解反应活化能分别为 81.51 kJ/mol、83.88 kJ/mol、100.52 kJ/mol, 故其均易发生降解, 且抗坏血酸最易发生降解。此外, 由路易斯的有效碰撞理论可知, 营养成分降解反应所需的能量来源于反应物分子间的有效碰撞。表 2 表明冰温贮藏可显著减少有效碰撞的百分比, 从而降低了降解的反应速率。此外, 冰温贮藏通过减少营养成分分子由基态

跃迁到过渡态所需的能量供给, 一定程度上也造成了活化分子数百分比的降低, 从而使得营养成分降解的速率得到了减缓。

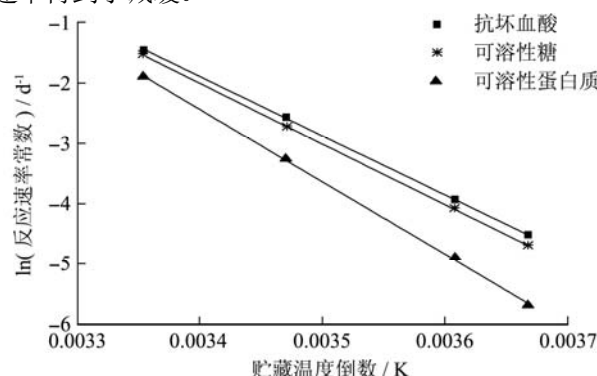


图 2 蟹味菇营养成分降解的 Arrhenius 拟合图  
Fig.2 Arrhenius fitting plot of nutritional ingredients degradation in Hypsizygos marmoreus Bigelow

表 2 蟹味菇贮藏下营养成分降解的 Arrhenius 方程拟合参数

Table 2 Arrhenius fitting parameters of nutritional ingredient degradation in Hypsizygos marmoreus Bigelow during storage

项目	T/K	f(×10 <sup>-17</sup> )	E <sub>a</sub> /(kJ/mol)	Arrhenius 方程	调整决定系数
抗坏血酸	298.15	524.01	81.51	$k = 4.50 \times 10^{13} \cdot \exp(-8.1509 \times 10^4 / RT)$	0.99994
	288.15	167.39			
	277.15	43.38			
	272.65	24.19			
可溶性糖	298.15	201.61	83.88	$k = 1.07 \times 10^{14} \cdot \exp(-8.3877 \times 10^4 / RT)$	0.99943
	288.15	62.30			
	277.15	15.52			
	272.65	8.51			
可溶性蛋白质	298.15	0.24	100.52	$k = 6.29 \times 10^{16} \cdot \exp(-1.0052 \times 10^4 / RT)$	0.9989
	288.15	0.060			
	277.15	0.011			
	272.65	0.0055			

### 2.3 基于过渡态理论的热力学特征

过渡态理论是由 Eyring H, Evans M G 和 Polanyi M 在量子力学和统计力学的基础上提出的理论。其基本观点为当两个具有足够能量的反应物分子相互接近时, 分子价键和能量均需经过重排和重新分配, 才能变成产物分子, 在此过程中要经过一个过渡状态, 处于过渡状态的反应系统称为活化络合物, 活化络合物可与反应物分子之间快速建立热力学平衡<sup>1</sup>。故由过渡态理论导出的蟹味菇营养成分降解反应的热力学活化参数可表征反应速率, 并在一定程度上反映了降解反应过程中营养物质微观结构的变化。

根据过渡态理论可计算出蟹味菇贮藏中营养成分降解反应的热力学参数: 活化络合物平衡常数 K<sup>#</sup>、活

化焓 (ΔH<sup>#</sup>)、活化熵 (ΔS<sup>#</sup>)、位阻因素 (p) 和活化自由能 (ΔG<sup>#</sup>)<sup>[14-15]</sup>。

$$K^{\#} = \frac{hk}{K_b T} \tag{5}$$

$$\Delta H^{\#} = E_a - RT \tag{6}$$

$$k = \frac{K_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{\#}}{RT}\right) \tag{7}$$

$$p = \exp(\Delta S^{\#} / R) \tag{8}$$

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#} \tag{9}$$

注: K<sub>b</sub> 为 Boltzmann 常数 (1.38×10<sup>-23</sup> J/k), h 为 Planck 常数 (6.626×10<sup>-34</sup> J/S=5.725×10<sup>-29</sup> J/d), k-降解速率常数, d<sup>-1</sup>, R-气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

表3 蟹味菇贮藏中营养成分降解的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameter of nutritional ingredient degradation in *Hypsizygus marmoreus* Bigelow during storage

项目	T/K	$K^\ddagger(\times 10^{-10})$	$\Delta H^\ddagger(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\ddagger/[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$	p	$\Delta G^\ddagger(\text{kJ/mol})$
维生素C	298.15	32.56	79.03	8.10	2.65	76.62
	288.15	10.99	79.11	8.54	2.79	76.65
	277.15	2.90	79.21	8.71	2.85	76.79
	272.65	1.66	79.24	8.90	2.92	76.82
可溶性糖	298.15	30.75	81.40	15.54	6.48	76.77
	288.15	9.23	81.48	15.31	6.31	77.07
	277.15	2.53	81.57	16.10	6.93	77.11
	272.65	1.39	81.61	16.11	6.94	77.22
可溶性蛋白质	298.15	20.87	98.04	68.17	3638.79	77.72
	288.15	5.53	98.13	68.82	3934.61	78.30
	277.15	1.12	98.22	69.41	4225.92	78.98
	272.65	0.50	98.26	68.68	3870.37	79.53

活化络合物平衡常数  $K^\ddagger$ 能较好地表示降解反应进行的完全程度。其值越大,说明过渡态活化络合物的浓度越大,营养成分剩余浓度越小,反之亦然。表3表明,冰温贮藏条件下,蟹味菇各营养成分降解  $K^\ddagger$ 值均较小,即营养成分降解活化络合物浓度较低,从而不利于营养成分的降解。降解活化焓变( $\Delta H^\ddagger$ )可定量描述参加反应的营养成分由基态跃迁到过渡态所需要的总热能。由表3可知, $\Delta H^\ddagger$ 值均大于零,表明降解反应是吸热过程;其中,冰温贮藏组  $\Delta H^\ddagger$ 均大于其他温度贮藏组,说明冰温贮藏条件下,营养成分降解所需总热能较大,使得降解不易进行。其中抗坏血酸  $\Delta H^\ddagger$ 均值为 79.15 kJ/mol,与 Vikram 等<sup>[16]</sup>对微波处理后的橘子汁抗坏血酸  $\Delta H^\ddagger$ 值(61.60 kJ/mol)的研究较为接近。活化熵变  $\Delta S^\ddagger$ 为反应物分子熵与过渡态络合物分子熵的差值,其代表降解前后体系有序性的变化度,若活化络合物比反应物有更大的自由度,或者活化络合物对分子内转动和振动的约束力更弱,则导致熵值增大,即  $\Delta S^\ddagger$ 大于零;反之, $\Delta S^\ddagger$ 小于零。由表3可知,降解反应活化熵均大于零,说明营养成分降解反应体系有序性降低。位阻因素 P 也可表征降解反应有序性的特征,即 P 越大,降解反应达到相同有序状态越难,反之,则越易。冰温贮藏组抗坏血酸、可溶性糖的降解反应活化熵变和位阻因素均大于其他温度贮藏组,说明冰温贮藏中营养成分的降解过渡态络合物的有序性变化较大,从而不利于降解反应的发生。而可溶性蛋白质降解反应的活化熵变和位阻因素均为 4℃贮藏条件下最大,这可能是由于其降解过渡态空间立体化学特征较为复杂,需结合  $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta G^\ddagger$ 综合探究其热力学降解机理。活化自由能( $\Delta G^\ddagger$ )是参加反应的营养成分由基态跃迁到过渡态的自由能变。由式

10可知, $\Delta G^\ddagger$ 是影响降解反应速率能量因素的总和。表3表明,随着贮藏温度的降低,降解反应活化自由能呈现递增趋势,并在冰温贮藏条件下达到最大值。综合分析可知,冰温贮藏条件下,营养成分降解的  $K^\ddagger$ 较小; $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ 、P及 $\Delta G^\ddagger$ 均较大,使得降解反应速度的观察值 k 较低,从而减缓了营养成分的降解。

### 3 讨论

冰温贮藏作为继冷藏、气调之后的第三代保鲜新技术,其保鲜机理和效果已成为国内外相关学者研究的焦点。本试验研究得出 25℃、15℃、4℃及-0.5℃4个贮藏条件下蟹味菇抗坏血酸、可溶性糖和可溶性蛋白质等主要营养成分的降解表观动力学及热力学特征参数,并从动力学和热力学的角度分析了3种营养成分降解的机理。本研究将降解动力学特征和热力学特征相结合,从不同方面探讨了冰温贮藏减缓蟹味菇营养成分降解的机理,较为全面的剖析了其本质。但降解产物及降解中间络合物结构特征仍有待进一步研究分析。已有研究<sup>[17]</sup>表明食品在加工贮藏过程中其品质变化可用零级或一级动力学描述,这与本试验结论较为一致。然而,目前大多关于食品营养成分降解动力学的研究均聚焦在对维生素C的降解动力学特征上进行研究<sup>[18-19]</sup>,关于其降解热力学特征则研究较少,此外关于可溶性糖和可溶性蛋白质降解动力学特征或热力学特征的研究几乎未见报道。故本研究在一定程度上丰富了食品营养成分降解动力学理论研究内容。但对于本试验中可溶性蛋白质降解反应的活化熵变和位阻因素最大值并未出现在冰温贮藏组的原因仍需进行分析研究。

冰温贮藏条件下蟹味菇抗坏血酸、可溶性糖和可

溶性蛋白质的降解速率均小于其他温度贮藏组,而降解半衰期和降解反应中反应物分子的有效碰撞百分比均高于其他温度贮藏组,这表明降解反应动力学特征参数可很好的分析冰温贮藏减缓蟹味菇营养成分的降解机理。此外,蟹味菇抗坏血酸、可溶性糖的降解活化焓、降解活化自由能、降解活化熵和位阻因素也均为冰温贮藏组最高。表明热力学特征参数可有效的揭示抗坏血酸和可溶性糖的降解反应机理。可溶性蛋白质的降解活化焓、降解活化自由能均为冰温贮藏组最高,但其降解活化熵及位阻因素则为4℃贮藏组最高。这表明可溶性蛋白质的降解热力学机理需综合各个热力学特征参数进行分析。故可用反应动力学理论研究冰温贮藏减缓蟹味菇营养成分降解的机理。但营养成分降解的机制是复杂的,是受多方面因素影响的,不可仅用某些参数或试验结果来解释其具体反应机理,而应综合各方面的试验事实和资料,进行全面细致的分析,才可对其反应历程和机理有较为正确深刻的理解。

#### 4 结论

蟹味菇贮藏过程中抗坏血酸、可溶性糖和可溶性蛋白质等营养成分的降解均符合一级动力学反应模型。冰温贮藏可有效降低蟹味菇抗坏血酸、可溶性糖和可溶性蛋白质的降解速度。且降解反应动力学特征参数及热力学特征参数均可很好的分析冰温贮藏减缓蟹味菇营养成分的降解机理。故,反应动力学理论可运用于研究冰温贮藏减缓蟹味菇营养成分降解的机理。

#### 参考文献

- [1] Lee Y L, Jian S Y, Mau J L. Composition and non-volatile taste components of *Hypsizigus Marmoreus* [J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(2): 594-598
- [2] Lee Y L, Yen M T, Mau J L. Antioxidant properties of various extracts from *Hypsizigus Marmoreus* [J]. Food Chemistry, 2007, 104(1): 1-9
- [3] Oliveira F, Sousa-Gallagher M J, Mahajan P V, et al. Development of shelf-life kinetic model for modified atmosphere packaging of fresh sliced mushrooms [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(2): 466-473
- [4] Bosch V, Cilla A, García-Llatas G, et al. Kinetics of ascorbic acid degradation in fruit-based infant foods during storage [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(2): 298-303
- [5] 郑云,张卫强,赵京城.番茄红素在模型系统中的氧化降解研究[J].天然产物研究与开发,2009,21(2):287-290
- [6] ZHENG Yun, ZHANG Weiqiang, Zhao Jingcheng. Study on the oxidative degradation of lycopene in model system [J]. Natural Product Research and Development, 2009, 21(2): 287-290
- [7] Du Guorong, Li Mingjun, Ma Fengwang, et al. Antioxidant capacity and the relationship with polyphenol and vitamin C in Actinidia fruits [J]. Food Chemistry, 2009, 113(2): 557-562
- [8] 曹建康,姜微波,赵玉梅.果蔬采后生理生化实验指导[M].北京:中国轻工业出版社,2007
- [9] CAO Jiankang, JIANG Weibo, ZHAO Yumei. Experiment guidance of postharvest physiology and biochemistry of fruits and vegetables [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007
- [10] Olivera D F, Salvadori V O. Kinetic modeling of quality changes of chilled ready to serve lasagna [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(3): 487-492
- [11] Zahed M A, Aziz H A, Isa M H, et al. Kinetic modeling and half life study on bioremediation of crude oil dispersed by Corexit 9500[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2): 1027-1031
- [12] Hidalgo A, Brandolini A, Pompei C. Kinetics of tococls degradation during the storage of einkorn (*Triticum monococcum* L. ssp. monococcum) and breadwheat (*Triticum aestivum* L. ssp. aestivum) flours [J]. Food chemistry, 2009, 116(4): 821-827
- [13] Hal H P, Bosschaart C, Twisk V C, et al. Kinetics of thermal degradation of vitamin C in marula fruit (*Sclerocarya birrea* subsp. caffra) as compared to other selected tropical fruits [J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 49(2): 188-191
- [14] Marfil P H M, Santos E M, Telis V R N. Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions [J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(9): 1642-1647
- [15] 王梦泽,薛少平,王佳,等.草莓浑浊汁维生素C降解动力学模型[J].农业工程学报,2010,26(3):363-367
- [16] WANG Mengze, XUE Shaoping, WANG Jia, et al. Thermal degradation dynamic model of vitamin C in cloudy strawberry juice during storage [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26(3): 353-357
- [17] Sarıkaya Y, Ada K, Önal M. Applications of the zero-order reaction rate model and transition state theory on the intra-particle sintering of an alumina powder by using surface area measurements [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432(1): 194-199
- [18] Al-Zubaidy M M I, Khalil R A. Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local

- lemon juice during storage [J]. Food Chemistry, 2007, 101(1): 254-259
- [16] Vikram V B, Ramesh M N, Prapulla S G. Thermal degradation kinetics of nutrients in orange juice heated by electromagnetic and conventional methods [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 69(1): 31-40
- [17] Gonçalves E M, Abreu M, Brandão T R S, et al. Degradation kinetics of colour, vitamin C and drip loss in frozen broccoli (*Brassica oleracea* L ssp *Italica*) during storage at isothermal and non-isothermal conditions [J]. International Journal of Refrigeration, 2011, 34(8): 2136-2144
- [18] Zheng Hong, Lu Hongfei. Effect of microwave pretreatment on the kinetics of ascorbic acid degradation and peroxidase inactivation in different parts of green asparagus (*Asparagus officinalis* L) during water blanching [J]. Food Chemistry, 2011, 128(4): 1087-1093
- Tiwari B K, O'Donnell C P, Muthukumarappan K, et al. Ascorbic acid degradation kinetics of sonicated orange juice during storage and comparison with thermally pasteurised juice [J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(3): 700-704